

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-034691**(43)Date of publication of application : **02.02.2000**

(51)Int.Cl.

D21H 17/14**D21H 21/24**(21)Application number : **11-200166**(71)Applicant : **KAO CORP**(22)Date of filing : **02.06.1998**(72)Inventor : **TADOKORO TAKAAKI****IKEDA YASUSHI****IKENAGA NAOYUKI****MORI ATSUTO****ISHIBASHI YOICHI****ISHII YASUO****(54) PRODUCTION OF HIGHLY BULKY PULP SHEET****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for affording a bulky pulp sheet without impairing the effect of the sizing agent used.

SOLUTION: This method for affording a highly bulky pulp sheet comprises addition, at any point in the papermaking process, of an ester compound (except fatty acid sucrose esters) with the alcoholic OH groups 10-95 equivalent % ester-substituted per mol of the polyhydric alcohol, HLB number of 1-14 and melting point of $\leq 100^{\circ}\text{C}$ selected from ester compounds each made from a polyhydric alcohol and a fatty acid and having 2-4C oxyalkylene groups at <12 mol (but >0 mol) on average per mol of the ester compound.

LEGAL STATUS[Date of request for examination] **14.07.1999**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3181569**[Date of registration] **20.04.2001**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34691

(P2000-34691A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

D 2 1 H 17/14

D 2 1 H 17/14

21/24

21/24

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-200166
(62) 分割の表示 特願平10-152814の分割
(22) 出願日 平成10年6月2日(1998.6.2)

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 田所 敬章
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72) 発明者 池田 康司
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(74) 代理人 100063897
弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高嵩高性パルプシートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 サイズ剤の効果を損なうことなく高嵩なパルプシートを得ることのできる方法を提供する。

【解決手段】 多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のオキシアルキレン基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、HLB が1～14、融点が100℃以下のエステル化合物(脂肪酸ショ糖エステルを除く)を、抄紙工程の何れかにおいて添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】抄紙工程の何れかにおいて、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のオキシアルキレン基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、HLBが1～14、融点が100℃以下のエステル化合物（脂肪酸ショ糖エステルを除く）を添加する高嵩高性パルプシートの製造方法。

【請求項2】更に抄紙工程の何れかにおいてサイズ剤を添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】抄紙工程の何れかにおいて、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のオキシアルキレン基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%置換され、HLBが1～14、融点が100℃以下のエステル化合物（脂肪酸ショ糖エステルを除く）を添加して製造される高嵩高性パルプシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩高を向上させ、且つサイズ剤の効果を低減させない高嵩高性パルプシートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年高品質、例えば印刷適性やボリューム感に優れた紙が求められるようになってきている。この印刷適性やボリューム感は紙の嵩高さと密接に関係があり従来より種々の嵩高向上方法が試みられてきた。例えば架橋パルプを用いたり（特開平4-185792号など）、合成繊維との混抄による方法（特開平3-269199号など）、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たしたり

（特開平3-124895号など）、空隙をもたらすなどの方法（特開平5-230798号など）があるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。特定のアルコール及び／又はそのポリオキシアルキレン付加物を含有する紙用嵩高剤（W098/03730号）も開示されているが、通常併用されるサイズ剤の効果が十分に発揮できない場合がある。更に、脂肪酸ポリアミドポリアミン型の嵩高剤が市販されているが、その性能は十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、添加量が少なくても十分な嵩高効果が得られ、更に製紙工程で添加されるサイズ剤の性能をも低下させない特定化合物を用いた高嵩高性パルプシートの製造方法の提供である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、抄紙工程の何れかにおいて、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のオキシアルキレン（以下OAと表記する）基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、HLBが1～14、融点が100℃以下のエステル化合物（脂肪酸ショ糖エステルを除く）を添加する高嵩高性パルプシートの製造方法を提供する。

【0005】また、本発明は、抄紙工程の何れかにおいて、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のOA基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%置換され、HLBが1～14、融点が100℃以下のエステル化合物（脂肪酸ショ糖エステルを除く）を添加して製造される高嵩高性パルプシートを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるエステル化合物（以下、本発明のエステル化合物という場合もある）は、

①多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物（OA基を含まないエステル化合物）であって、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、HLBが1～14、融点が100℃以下のもの

②多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のOA基を有し、HLBが1～14、融点が100℃以下のものである。これらは両者を併用してもよく、更にそれぞれは2種以上を使用してもよい。

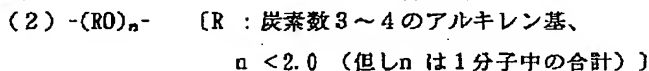
【0007】本発明のエステル化合物を構成する多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2～24の2～14価アルコールが好ましい。2価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2～10のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが、3価以上のアルコールとしては、エーテルを有していてもよい総炭素数3～24のアルコールで、1分子中の総水酸基数/総炭素数=0.4～1であるもの、例えばグリセリン、ポリ（n=2～5）グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコースなどが挙げられる。好ましくはエチレングリコール、ジエチ

レングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有していてもよい総炭素数3～12のアルコールで、1分子中の水酸基数／総炭素数＝0.5～1である3価以上のアルコールである。更に好ましくはグリセリン、ポリ（ $n=2\sim4$ ）グリセリン、ペンタエリスリトールである。

【0008】また、本発明のエステル化合物を構成する脂肪酸は、炭素数1～24、好ましくは炭素数10～22の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖飽和脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ペヘン酸である。

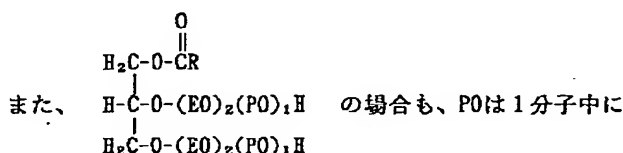
【0009】本発明のエステル化合物は、従来公知のエステル化反応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得ることができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に要すればエステル化触媒を添加し、150～250℃で反応させることによりエステル化合物が得られ、更にアルカリ触媒等の存在下にアルキレンオキサイドを付加することにより、アルキレンオキサイド付加物が得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよい。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行って得られる場合もある。

【0010】本発明のエステル化合物のエステル平均置換度は1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHが10～95当量%エステル置換されたものであり、特に好ましくは1モルの多価アルコール当たり1～2モルの脂肪酸基を有するものである。



例えば、 $RCOO-(PO)_{1.5}H$ の下線部分は親水基である。

しかし、 $RCOO-(PO)_{2.0}H$ の下線部分は疎水基である。



合計2モルあるので、何れのPO基も疎水基である。

【0016】(3) エーテル基を有していてもよい総炭素数3～24の3価以上のアルコールであって、1分子中の総水酸基数／総炭素数＝0.4～1であるものに由来する基。

(4) カルボニル基に隣接する酸素原子。

【0017】また、本発明に用いられるエステル化合物は、取り扱い性、サイズ性能保持の点より、融点が100℃以下であり、好ましくは-15℃以上80℃以下、更に好ましくは20℃以上70℃以下である。融点は、予め冷却し

*【0011】本発明において、炭素数2～4のOA基を含むエステル化合物を用いる場合、その数は、エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満であり、6モル以下、具体的には0.1～6モルが好ましい。なお、エチレングリコール等のようにOA基となり得る多価アルコールを使用した場合においては、それらもOA基の数に算入する。OA基は、炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加することで形成される。アルキレンオキサイドはエチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)が好ましい。これらはEO、POあるいはEOとPOの混合の何れでもよい。本発明では、OA基を含まないエステル化合物を用いることが特に好ましい。

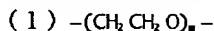
【0012】本発明のエステル化合物は、HLBが1～14、好ましくは1.5～10、更に好ましくは2.5～6の範囲内にある。HLBは界面活性剤の親水性の尺度であり、値が大きいくほど親水性が高くなる。本発明では、グリフィンの方法に準じて各化合物のHLBを下記の式で算出する。

【0013】

【数1】

$$HLB = \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{エステル化合物の分子量}} \times 20$$

【0014】ただし、本発明における親水基とは、エステル化合物中の下記の基をいう。



【0015】

【化1】

て固体としたエステル化合物を示差走査熱量測定装置(DSC)にて測定(昇温速度2℃/分)した際の、ピークの立ち上がりの温度とする。

【0018】本発明のエステル化合物としては、HLBが2～8で融点が10～70℃のものが好ましく、より好ましくはHLBが2～7で融点が45～70℃のものである。この範囲のものは、高効果とサイズ効果(サイズ剤の効果の維持)により好ましい結果が得られる。

【0019】本発明のエステル化合物は、抄紙工程の何

れかにおいて添加されるものであり、液体品はそのまま添加してもよいが、固体品は粉碎後あるいは加熱溶解して又は水等で希釈して添加してもよい。また、要すればノニオン系、アニオン系、カチオン系、ポリマー系、好ましくはノニオン系の界面活性剤を乳化剤もしくは分散剤として使用してもかまわない。その際の本発明のエステル化合物と界面活性剤との比率は、〔本発明のエステル化合物〕／界面活性剤＝99.5/0.5～70/30（重量比）、好ましくは98/2～80/20である。

【0020】本発明のエステル化合物を適用できるバルブ原料としては、TMP（サーモメカニカルバルブ）等の機械バルブ、LBKP（広葉樹晒バルブ）等の化学バルブなどのヴァージンバルブから、各種古紙バルブに至るものまで広くバルブ一般に適用できるものである。また、本発明のエステル化合物の添加場所としては、バルブ原料の希薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成するまでの抄紙工程であれば特に限定するものではないが、例えば工場ではレファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加するなど均一にバルブ原料にブレンドできる場所が望ましい。なお、本発明のエステル化合物はバルブ原料に添加後、そのまま抄紙され紙上に残存する。本発明のエステル化合物の添加量は、バルブ原料に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%であるが、系によっては0.1～1重量%の少量添加でも優れた嵩高効果が得られる。

【0021】本発明のエステル化合物を用いて得られたバルブシートは、無添加品に比べて緊度（測定方法は、後述の実施例記載の方法による）が5%以上、好ましくは7%以上低いことがより好ましい。

【0022】なお、抄紙時にはロジン、アルキルケテンダイマー、ゼラチン、デンプン、ラテックス等のサイズ剤の他、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等が添加されてもよい。サイズ剤は紙の表面や内部の空隙を耐水性物質でふさぎ、水やインキの浸透を抑えるものであり、バルブスラリーに添加したり（内面サイジング）、抄紙した紙に塗布する（表面サイジング）ことにより、処理される。サイズ剤は、紙の種類などにもよるが、通常はバルブ原料に対して0.01～1.0重量%添加される。本発明のエステル化合物は、サイズ性能を保持する効果にも優れるため、サイズ剤を併用して高嵩高性バルブシートを得る製造方法に好適である。

【0023】

【実施例】実施例1～23及び比較例1～10

〔バルブ原料〕バルブ原料としては下記に示される古紙バルブ及びヴァージンバルブを用いた。

＜古紙バルブ＞古紙バルブは市中回収された原料古紙（新聞紙／チラシ＝70/30%）に温水及び水酸化ナトリウム（対原料）1%（重量基準、以下同じ）、珪酸ソーダ（対原料）3%、30%過酸化水素水（対原料）3%、脱墨剤として、牛脂／グリセリン（1：1）、EO70モルPO10モルブロック付加物（平均付加モル数）0.3%（対原料）を加え、離解後フロテーション処理、水洗、濃度調整を行い得た1%の脱墨バルブスラリーを用いた。このもののフリーネスは220mlであった。

＜ヴァージンバルブ＞ヴァージンバルブはLBKP（広葉樹晒バルブ）を、室温下叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたものを用いた。このもののフリーネスは420mlであった。

【0024】〔抄紙方法〕1%のバルブスラリーを抄紙後のシートの秤量が60g/m²になるように、上記バルブを量り取ってからpHを硫酸バンドで4.5に調整した。それから表1、2に示す種々の嵩高剤を対バルブ0.8%、サイズ剤としてロジンサイズを対バルブ0.5%添加し、攪拌後、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤーで抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm²で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で1分間乾燥した。乾燥されたシートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の嵩高性、サイズ度を下記方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表3に示す。

【0025】＜評価項目・方法＞

・嵩高性（緊度）

調湿されたシートの秤量（g/m²）と厚み（mm）を測定し、下記計算式により緊度（g/cm³）を求めた。

30 計算式：嵩高性（緊度）＝（秤量）／（厚み）×0.001
緊度は絶対値が小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・サイズ性

40 JIS P 8122-54の紙のステキヒトサイズ度試験方法で行った。すなわち、シャーレに入れた20±1℃の2%ロダンアンモニウム溶液上に抄紙された紙の試験片（2cm×2cm）を浮かべると同時に、同じ温度の1%の塩化第二鉄の溶液をビベットで1滴試験片上に滴下してから試験片上に3個の赤色の斑点が現れるまでの秒数を計り、それをもってサイズ度とする。サイズ度はブランク（比較例1）の80%以上の値を保持することが操業上好ましい。

【0026】

【表1】

紙用嵩高剤					
		エステル化合物	AO種類及び 付加モル数	AO 付加 形態	HLB 融点 (°C)
実 施 例	1	エチレングリコールモノラウレート	—	—	5.0 -2
	2	ステアリン酸モノグリセライド	—	—	5.1 68
	3	ペンタエリスリトールモノステアレート	—	—	6.7 52
	4	プロピレングリコールセスキパルミテート	—	—	3.7 41
	5	ソルビタンモノミリステート	—	—	8.7 30
	6	アラビトールジオレエート	—	—	4.4 25
	7	ソルビトールトリラウレート	—	—	4.9 11
	8	エチレングリコールモノベヘネート	—	—	3.2 64
	9	ジグリセリンモノミリステート	—	—	8.8 52
例	10	ジペンタエリスリトールジパルミテート	—	—	6.9 49
	11	トリグリセリンセスキオレエート	—	—	7.8 12
	12	テトラグリセリンモノステアレート	—	—	10.8 61
	13	スタキオースモノオレエート	—	—	14.3 37
	14	エチレングリコールモノオレエート	EO1モル	—	5.7 -3
	15	ラウリン酸モノグリセライド	PO0.4モル	—	7.7 45
	16	ペンタエリスリトールモノミリステート	EO2モル PO2モル	ブロック	8.1 18
	17	プロピレングリコールモノパルミテート	EO1.5モル PO4モル	ランダム	4.6 13
	18	ソルビタンモノラウレート	EO6モル	—	14.0 -4
	19	キシリトールモノステアレート	PO2モル	—	5.7 41
	20	マンニトールセスキオレエート	EO6モル PO4モル	ブロック	8.4 5
	21	ソルビタンモノステアレート	EO11.5モル	—	14.3 19
	22	ジエチレングリコールモノデシレート	EO2モル PO5モル	ランダム	6.0 -1
	23	実施例3の乳化物	—	—	—

AO付加モル数は、エステル化合物1モルに対する平均付加モル数である。
ブロック付加の場合は、EO、POの順に付加を行う。

【0027】（注）実施例23の組成は、実施例3／ポリ
オキシエチレン（EO平均付加モル数10）ソルビタンモノ
ラウレート＝95／5（重量比）の10%乳化物である。

【0028】
【表2】

	紙用嵩高剤				
	エステル化合物	AO種類及び 付加モル数	AO 付加 形態	HLB	融点 (°C)
比 較 例	1 ブランク(嵩高向上剤無し)	—	—	—	—
	2 ラウリルアルコール	EO3モル PO1モル	ブロック	11.0	5
	3 C ₁₂₋₁₃ のオキシアルコール	EO15モル	—	8.4	-2
	4 デシルアルコール/ソルビトリオレートEO30モル付 加物=80/20(重量比)混合物	—	—	4.3	2
	5 ソルビトリオレート	EO30モル	—	11.7	-10
	6 ソルビタンモノパルミテート	EO20モル	—	16.3	-14
	7 硬化ヒマシ油	—	—	1.9	84
	8 市販品嵩高剤「バイボリュームプリキッド」 (脂肪酸モノアミドホリミン型、バイエル社製)	—	—	—	—
	9 ソルビタンモノオレート	EO12モル	—	14.5	-5
	10 フタル酸ジステアрил	—	—	1.0	45

AO付加モル数は、単量体エステル1モルに対する平均付加モル数である。
ブロック付加の場合は、EO、POの順に付加を行う。

【0029】

【表3】

		古紙パルプ		LBKP	
		緊 度 (g/cm ³)	サイズ度 (秒)	緊 度 (g/cm ³)	サイズ度 (秒)
実 施 例	1	0.339	58	0.382	88
	2	0.315	73	0.361	82
	3	0.313	72	0.360	82
	4	0.327	67	0.372	78
	5	0.330	64	0.378	72
	6	0.331	63	0.377	71
	7	0.335	61	0.377	67
	8	0.318	72	0.362	82
	9	0.320	71	0.364	81
	10	0.324	69	0.367	78
	11	0.336	62	0.378	67
	12	0.317	72	0.363	81
	13	0.332	65	0.379	73
	14	0.340	57	0.384	66
	15	0.322	69	0.366	78
	16	0.338	62	0.380	70
	17	0.337	62	0.379	69
	18	0.344	56	0.388	65
	19	0.328	68	0.373	76
	20	0.339	59	0.383	68
	21	0.342	57	0.387	66
	22	0.341	57	0.385	67
	23	0.313	71	0.360	82
比 較 例	1	0.378	70	0.413	80
	2	0.362	0	0.404	0
	3	0.382	9	0.405	10
	4	0.365	0	0.408	0
	5	0.367	0	0.407	0
	6	0.363	0	0.404	0
	7	0.374	18	0.412	17
	8	0.372	0	0.411	0
	9	0.360	8	0.403	10
	10	0.373	15	0.412	17

(7)

特開2000-34691

*【0030】

【発明の効果】本発明によれば、少量の添加でも優れた嵩高効果が得られ、且つサイズ剤の効果を損なうことなく嵩高なパルプシートを得ることができる。

10

20

30

*

フロントページの続き

(72)発明者 池永 尚之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 森 厚人
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72)発明者 石橋 洋一
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 石井 保夫
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内